

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2008-98449

(P2008-98449A)

(43) 公開日 平成20年4月24日(2008.4.24)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
H01L 21/288 (2006.01)	H01L 21/288	E 4K024
H01L 21/3205 (2006.01)	H01L 21/88	R 4M104
H01L 23/52 (2006.01)	H01L 21/28	A 5F033
H01L 21/28 (2006.01)	H01L 21/28	301R
C25D 5/34 (2006.01)	C25D 5/34	

審査請求 未請求 請求項の数 16 O L (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2006-279240 (P2006-279240)	(71) 出願人	000000239 株式会社荏原製作所 東京都大田区羽田旭町11番1号
(22) 出願日	平成18年10月12日 (2006.10.12)	(74) 代理人	100091498 弁理士 渡邊 勇
		(74) 代理人	100092406 弁理士 堀田 信太郎
		(74) 代理人	100093942 弁理士 小杉 良二
		(74) 代理人	100118500 弁理士 廣澤 哲也
		(72) 発明者	神田 裕之 東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会社荏原製作所内

最終頁に続く

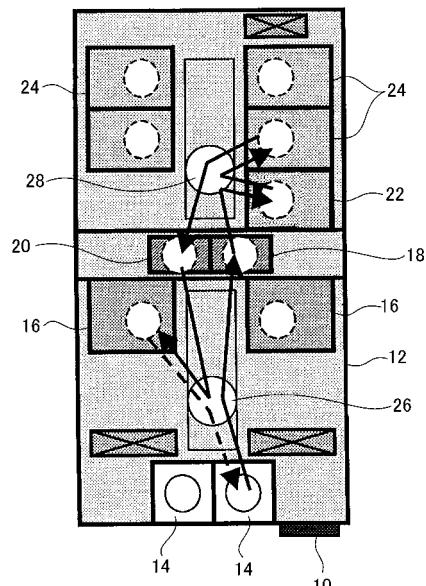
(54) 【発明の名称】基板処理装置及び基板処理方法

(57) 【要約】

【課題】ルテニウム膜の表面の不動態層（酸化ルテニウム）を除去した後、連続して電解めっきを行うことができ、しかもルテニウム膜の表面の不動態層（酸化ルテニウム）を除去する時のターミナルエフェクトを改善できるようにする。

【解決手段】基板上のルテニウム膜をカソードとした電解処理により該ルテニウム膜表面に形成された不動態層を電気化学的に除去する電解処理装置22と、基板上のルテニウム膜の表面に電解銅めっきを行う電解銅めっき装置24と、電解前処理部22と電解銅めっき装置24とを収容する装置フレーム12とを有する。

【選択図】図2



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

基板上のルテニウム膜をカソードとした電解処理により該ルテニウム膜表面に形成された不動態層を電気化学的に除去する電解処理装置と、

基板上のルテニウム膜の表面に電解銅めっきを行う電解銅めっき装置と、

前記電解前処理部と前記電解銅めっき装置とを収容する装置フレームとを有することを特徴とする基板処理装置。

【請求項 2】

前記電解処理装置及び前記電解銅めっき装置は、表面を上向きにして基板を回転及び昇降自在に保持する共通の基板ステージを備えた基板処理部を有することを特徴とする請求項1記載の基板処理装置。 10

【請求項 3】

前記電解処理装置は、電解液として、濃度が10wt%以下の硫酸を使用することを特徴とする請求項1または2記載の基板処理装置。

【請求項 4】

前記電解処理装置は、電解液として、電気伝導度が0.4/・cm以下でNaフリーの酸水溶液を使用することを特徴とする請求項1または2記載の基板処理装置。

【請求項 5】

前記電解液は、HCl、H₃PO₄、HNO₃、HFまたはKClの少なくとも一つを含むことを特徴とする請求項4記載の基板処理装置。 20

【請求項 6】

前記電解処理装置は、不溶解アノードを有することを特徴する請求項1乃至5のいずれかに記載の基板処理装置。

【請求項 7】

前記不溶解アノードは、その面積が基板の面積よりも小さく設定されていることを特徴とする請求項6記載の基板装置。

【請求項 8】

前記不溶解アノードは、基板に対して平行に相対移動自在に構成されていることを特徴とする請求項6または7記載の基板処理装置。

【請求項 9】

基板上のルテニウム膜をカソードとし、電解液として、濃度が10wt%以下の硫酸を使用した電解処理により該ルテニウム膜表面に形成された不動態層を電気化学的に除去することを特徴とする電解処理装置。 30

【請求項 10】

基板上のルテニウム膜をカソードとし、電解液として、電気伝導度が0.4/・cm以下でNaフリーの酸水溶液を使用した電解処理により該ルテニウム膜表面に形成された不動態層を電気化学的に除去することを特徴とする電解処理装置。

【請求項 11】

表面にルテニウム膜で覆われた配線用凹部を有する基板を用意し、

前記ルテニウム膜をカソードとし、電解液として、濃度が10wt%以下の硫酸を使用した電解処理により該ルテニウム膜表面に形成された不動態層を電気化学的に除去し、 40

前記不動態膜を除去したルテニウム膜の表面に電解銅めっきにより銅を成膜することを特徴とする基板処理方法。

【請求項 12】

表面にルテニウム膜で覆われた配線用凹部を有する基板を用意し、

前記ルテニウム膜をカソードとし、電解液として、電気伝導度が0.4/・cm以下でNaフリーの酸水溶液を使用した電解処理により該ルテニウム膜表面に形成された不動態層を電気化学的に除去し、

前記不動態膜を除去したルテニウム膜の表面に電解銅めっきにより銅を成膜することを特徴とする基板処理方法。 50

【請求項 1 3】

前記電解液は、HCl、H₃PO₄、HNO₃、HFまたはKC1の少なくとも一つを含むことを特徴とする請求項12記載の基板処理方法。

【請求項 1 4】

前記ルテニウム膜表面に形成された不動態層を電気化学的に除去した後、前記電解銅めっきを開始するまでの時間は、5分以内であることを特徴とする請求項11乃至13のいずれかに記載の基板処理方法。

【請求項 1 5】

基板上のルテニウム膜をカソードとし、電解液として、濃度が10wt%以下の硫酸を使用した電解処理により該ルテニウム膜表面に形成された不動態層を電気化学的に除去することを特徴とする電解処理方法。

10

【請求項 1 6】

基板上のルテニウム膜をカソードとし、電解液として、電気伝導度が0.4/ cm以下でNaフリーの酸水溶液を使用した電解処理により該ルテニウム膜表面に形成された不動態層を電気化学的に除去することを特徴とする電解処理方法。

20

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、基板処理装置及び基板処理方法に関し、特に、半導体ウェーハ等の基板表面上に形成された、例えば10nm以下の膜厚のルテニウム膜表面に銅めっきを行って、銅からなるLSI配線を形成するのに使用される基板処理装置及び基板処理方法に関する。

20

【背景技術】**【0002】**

LSI配線材料として、アルミニウムに代えて銅を使用した場合、その配線形成方法として、銅めっき法が一般に採用されている。

図1は、この種の銅配線基板の製造例を工程順に示す。先ず、図1(a)に示すように、半導体素子を形成した半導体基材1上の導電層1aの上にSiO₂からなる酸化膜やLow-k材膜等の絶縁膜2を堆積し、この絶縁膜2の内部に、リソグラフィ・エッチング技術により、配線用凹部としてのビアホール3とトレンチ4を形成する。その上にバリア層5、更にその上に電解めっきの給電層としてシード層7を形成する。この種のバリア層5としては、タンタル、チタン、タンクステンまたはルテニウムなどの金属あるいはその窒化物が一般に採用されている。

30

【0003】

そして、図1(b)に示すように、基板Wのシード層7の表面に銅めっきを施すことと、ビアホール3及びトレンチ4内に銅を充填するとともに、絶縁膜2上に銅膜6を堆積する。その後、化学的機械的研磨(CMP)により、絶縁膜2上の銅膜6、シード層7及びバリア層5を除去して、ビアホール3及びトレンチ4内に充填させた銅膜6の表面と絶縁膜2の表面とをほぼ同一平面にする。これにより、図1(c)に示すように、絶縁膜2の内部に銅膜6からなる配線が形成される。

30

【0004】

従来の銅めっきプロセスでは、シード層7として、スパッタリング、CVD、ALDまたは無電解めっき法などによって形成された銅シード層が広く用いられており、配線サイズの微細化の進行により、銅シード層の厚みが年々薄くなってきている。

40

【0005】

つまり、65nm世代の半導体デバイスを製造する時の銅シード層の厚みは、基板フィールドにおいて600オングストローム前後であるが、これが45nm世代の半導体デバイスになると500オングストローム以下になり、更に、32nm世代以降の半導体デバイスとなると300オングストローム以下になることが予想される。最も普及しているスパッタリング法で成膜される銅シード層のサイドカバレッジは、一般に10~15%である。このため、32nm世代以降の半導体デバイス製造に使用される銅シード層のビアホ

50

ールやトレーニングの側壁における厚みは、数十オングストローム程度の極薄となり、シード層としての連続性が失われ、機能が不十分になって、銅の埋込み性が著しく低下すると考えられる。その対策として、銅シード層をCVDやALDのようなコンフォーマルな成膜方法に変える動きが認められる。

【0006】

一方で、銅シード層を無くして、ルテニウム膜からなるバリア層の表面にダイレクトに銅めっきする試みも行われている。この理由の一つとして、銅材料の大気環境下での不安定性を挙げることができる。即ち、銅は、大気中で容易に酸化され、銅シード層表面に数十オングストロームから数十オングストロームの自然酸化膜（酸化銅）が形成されてしまう。酸化銅は電気を通さず、かつ酸性めっき液中で溶解しやすい。

10

【0007】

バリア層の表面にダイレクトめっきを行う場合、バリア層材料によっては、銅シード層上へ電解銅めっきを行うことで成膜された時のようなモホロジーの良い銅めっき膜が得られず、また銅めっき膜のバリア層への密着性にも乏しい場合がある。更に、バリア層へのダイレクトめっきが進むにつれ、バリア層の膜厚も数十オングストロームとなり、バリア層のシート抵抗も数十 / となることから、銅シード層以上にターミナルエフェクトが問題となると考えられる。

【0008】

バリア層の表面にダイレクトめっきを行う技術としては、添加剤の入った硫酸銅めっき液を用いてバリア層 / 銅と銅 / 銅の析出電位を調整し、電流値を少しずつ高くしていくことで、バリア層で覆われた配線用凹部内に銅を埋め込みむようにしたものが提案されている（例えば、特許文献1, 2参照）。しかし、この技術では、バリア層で覆われた配線用凹部内への銅の埋込みを均一に行うことは可能であるが、めっき終了後に、特に300mmウェーハ（基板）では、成膜された銅めっき膜のセンターとエッジでグローバルな膜厚が異なり、このめっき後に行われるCMP加工が問題となる。

20

【0009】

また、バリア層としてのルテニウム膜上に不動態層（酸化ルテニウム）がある場合、このルテニウム膜（バリア層）の表面にダイレクト銅めっきを行うと、銅が粒状に析出し、それが微細パターン中のボイドとなったり、ウェーハ表面のめっき膜表面がざらついたりする原因となる。そのため、銅めっきに先立って、ルテニウム膜をカソードし、前処理液（電解液）として、1.8mol/L (17.6wt%) の硫酸と1mmol/L のNaClとの混合液を用いた前処理（電解処理）を行ことが有効であることが報告されている（例えば、非特許文献1参照）。しかし、この前処理液（電解液）は、ナトリウムを含むため、半導体プロセスの製造工程での使用は一般に難しいばかりでなく、1.8mol/L (17.6wt%) 硫酸は、劇物に当たはまり、その取扱いに注意が必要となる。しかも、前処理液（電解液）中のNaClは、単に支持電解質としての役割を果たすと考えられ、この前処理液（電解系）の電気伝導度は、図6に示すように、約0.6 / cmとかなり高くなる。

30

【0010】

【特許文献1】米国特許出願公開第2004/0069648号明細書

40

【特許文献2】米国特許第6974531号公報

【非特許文献1】Journal of the Electrochemical Society, 153(1) C37-C50(2006), "Electrodeposition of Cu on Ru Barrier Layers for Damascene Processing", T.P.Moffat. et al.

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

バリア層としてのルテニウム膜の表面にダイレクトに銅めっきを行う場合、銅めっきに先立って、ルテニウム膜の表面の不動態層（酸化ルテニウム）を除去する必要がある。特に、ルテニウム膜の膜厚が薄くなるにつれて、ルテニウム膜中に占める酸化膜（酸化ルテ

50

ニウム)の割合が増えていくため、Qタイム(めっき装置への仕掛け時間)に依存しない安定しためっきを行うためにも、ルテニウム膜の表面の不動態層(酸化ルテニウム)を除去する必要がある。また、たとえ銅めっきに先立って、ルテニウム膜の表面の不動態層(酸化ルテニウム)を除去したとしても、銅めっきを開始するまでの間に、ルテニウム膜の表面に酸化膜(酸化ルテニウム)が成長する。しかも、ルテニウム膜のシート抵抗は、数十 / ~数百 / となり、このため、ルテニウム膜の表面の不動態層(酸化ルテニウム)を除去する時のターミナルエフェクトの改善が必要となる。

【0012】

本発明は上記事情に鑑みて為されたもので、ルテニウム膜の表面の不動態層(酸化ルテニウム)を除去した後、連続して電解めっきを行うことができ、しかもルテニウム膜の表面の不動態層(酸化ルテニウム)を除去する時のターミナルエフェクトを改善できるようにした基板処理装置及び基板処理方法を提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0013】

請求項1に記載の発明は、基板上のルテニウム膜をカソードとした電解処理により該ルテニウム膜表面に形成された不動態層を電気化学的に除去する電解処理装置と、基板上のルテニウム膜の表面に電解銅めっきを行う電解銅めっき装置と、前記電解前処理部と前記電解銅めっき装置とを収容する装置フレームとを有することを特徴とする基板処理装置である。

20

【0014】

これにより、枚葉式で、例えば膜厚が10nm以下のルテニウム膜の表面に形成された不動態層を電気化学的に除去する電解処理を行った後、電解銅めっきを連続して行うことができ、これによって、不動態層を除去した後、銅めっきを開始するまでの間に、ルテニウム膜の表面に酸化膜(酸化ルテニウム)が成長することを防止することができる。しかも、不動態層を除去した後、銅めっきを開始するまでの時間を一定に制御することができる。

【0015】

請求項2に記載の発明は、前記電解処理装置及び前記電解銅めっき装置は、表面を上向きにして基板を回転及び昇降自在に保持する共通の基板ステージを備えた基板処理部を有することを特徴とする請求項1記載の基板処理装置である。

30

これにより、電解処理装置による電解処理と電解銅めっき装置による電解銅めっきを、基板ステージで基板を保持したまま連続して行って、不動態層を除去した後、銅めっきを開始するまでの時間を更に短縮することができる。

【0016】

請求項3に記載の発明は、前記電解処理装置は、電解液として、濃度が10wt%(約1.0mol/L)以下の硫酸を使用することを特徴とする請求項1または2記載の基板処理装置である。

【0017】

濃度が10wt%(約1.0mol/L)以下の硫酸の電気伝導度は、約0.4/ cmであり、このように、電解液の電気伝導度を低くして、電解液中を電流が通り難くすることで、シート抵抗が高い、ルテニウム膜の表面の不動態層(酸化ルテニウム)を除去する時のターミナルエフェクトの影響を電解液の面より改善するとともに、電解液のNaフリーを実現することができる。また、電解液として、濃度が10wt%以下の劇物でない硫酸を使用することで、電解液(硫酸)の取扱いを容易となし、更に、硫酸銅めっき液を使用して電解銅めっきを行う時に、電解銅めっき液の組成が変化してしまうことを防止することができる。電解液として使用される硫酸の濃度は、一般的にはpHが高い場合不純物としてセル内に存在する銅イオンが水酸化第一銅等となりパーティクルとして析出するため0.01~10wt%であり、またFeやその他の重金属が前記同様パーティクルとして析出するため1~10wt%であることが好ましい。

40

【0018】

50

請求項 4 に記載の発明は、前記電解処理装置は、電解液として、電気伝導度が 0 . 4 / · cm 以下で Na フリーの酸水溶液を使用することを特徴とする請求項 1 または 2 記載の基板処理装置である。

これによっても、ルテニウム膜の表面の不動態層（酸化ルテニウム）を除去する時のターミナルエフェクトの影響を電解液の面より改善し、しかも電解液の Na フリーを実現することができる。電解液の電気伝導度は、一般的には前記理由で 0 . 0 0 1 ~ 0 . 4 / · cm であり、0 . 0 5 ~ 0 . 4 / · cm であることが好ましい。

【 0 0 1 9 】

請求項 5 に記載の発明は、前記電解液は、HCl、H₃PO₄、HNO₃、HF または KCl の少なくとも一つを含むことを特徴とする請求項 4 記載の基板処理装置である。

10

【 0 0 2 0 】

請求項 6 に記載の発明は、前記電解処理装置は、不溶解アノードを有することを特徴する請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の基板処理装置である。

このように、電解処理にあたっては電解液に溶解しない不溶解アノードを使用することが必須で、不溶解アノードの交換を不要となすことができる。

【 0 0 2 1 】

請求項 7 に記載の発明は、前記不溶解アノードは、その面積が基板の面積よりも小さく設定され、また請求項 8 に記載の発明は、前記不溶解アノードは、基板に対して平行に相対移動自在に構成されている。

これにより、基板の一部に対する電解処理を行いながら、電解処理を基板の全面に拡げることで、ルテニウム膜の表面の不動態層（酸化ルテニウム）を除去する時のターミナルエフェクトの影響を装置の面から改善することができる。

20

【 0 0 2 2 】

請求項 9 に記載の発明は、基板上のルテニウム膜をカソードとし、電解液として、濃度が 10 wt % 以下の硫酸を使用した電解処理により該ルテニウム膜表面に形成された不動態層を電気化学的に除去することを特徴とする電解処理装置である。

請求項 10 に記載の発明は、基板上のルテニウム膜をカソードとし、電解液として、電気伝導度が 0 . 4 / · cm 以下で Na フリーの酸水溶液を使用した電解処理により該ルテニウム膜表面に形成された不動態層を電気化学的に除去することを特徴とする電解処理装置である。

30

【 0 0 2 3 】

請求項 11 に記載の発明は、表面にルテニウム膜で覆われた配線用凹部を有する基板を用意し、前記ルテニウム膜をカソードとし、電解液として、濃度が 10 wt % 以下の硫酸を使用した電解処理により該ルテニウム膜表面に形成された不動態層を電気化学的に除去し、前記不動態膜を除去したルテニウム膜の表面に電解銅めっきにより銅を成膜することを特徴とする基板処理方法である。

【 0 0 2 4 】

請求項 12 に記載の発明は、表面にルテニウム膜で覆われた配線用凹部を有する基板を用意し、前記ルテニウム膜をカソードとし、電解液として、電気伝導度が 0 . 4 / · cm 以下で Na フリーの酸水溶液を使用した電解処理により該ルテニウム膜表面に形成された不動態層を電気化学的に除去し、前記不動態膜を除去したルテニウム膜の表面に電解銅めっきにより銅を成膜することを特徴とする基板処理方法である。

40

【 0 0 2 5 】

請求項 13 に記載の発明は、前記電解液は、HCl、H₃PO₄、HNO₃、HF または KCl の少なくとも一つを含むことを特徴とする請求項 12 記載の基板処理方法である。

請求項 14 に記載の発明は、前記ルテニウム膜表面に形成された不動態層を電気化学的に除去した後、前記電解銅めっきを開始するまでの時間は、5 分以内であることを特徴とする請求項 11 乃至 13 のいずれかに記載の基板処理方法である。

これにより、例えばシート抵抗が 80 / のルテニウム膜の表面に、外観に異常のな

50

く、しかも全面に亘って均一な膜厚のめっき膜を成膜できることが確かめられている。

【0026】

請求項15に記載の発明は、基板上のルテニウム膜をカソードとし、電解液として、濃度が10wt%以下の硫酸を使用した電解処理により該ルテニウム膜表面に形成された不動態層を電気化学的に除去することを特徴とする電解処理方法である。

請求項16に記載の発明は、基板上のルテニウム膜をカソードとし、電解液として、電気伝導度が0.4/•cm以下でNaフリーの酸水溶液を使用した電解処理により該ルテニウム膜表面に形成された不動態層を電気化学的に除去することを特徴とする電解処理方法である。

【発明の効果】

【0027】

本発明によれば、例えば膜厚が10nm以下のルテニウム膜表面の不動態層（酸化ルテニウム）を除去した後、ルテニウム膜表面に酸化膜（酸化ルテニウム）が形成される前に、枚様式で、連続して電解めっきを行うことができ、しかもルテニウム膜の表面の不動態層（酸化ルテニウム）を除去する時におけるルテニウム膜のターミナルエフェクトを改善することができる。本発明は、特に32nm世代以降の半導体デバイス製造において有効に活用されると考えられる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0028】

以下、本発明の実施の形態を図面を参照して説明する。以下の例では、図1(a)に示すバリア層5としてルテニウム膜を使用し、このシード層（ルテニウム膜）5の表面に、シード層7を形成することなく、直接電解銅めっきを行って、図1(b)に示す銅膜6を成膜するようにした例を示す。

【0029】

図2は、本発明の実施の形態の基板処理装置の平面配置図を示す。図2に示すように、この基板処理装置には、コントロールパネル10を有する矩形状の装置フレーム12が備えられている。装置フレーム12の内部には、複数の基板を内部に収納した基板カセットを搬入する2つのロード・アンロード部14、2つのベベルエッキング・裏面洗浄装置16、基板ステーション18、 rinsing・乾燥装置20、1基の電解処理装置22及び4基の電解銅めっき装置24が配置されている。更に、ロード・アンロード部14、ベベルエッキング・裏面洗浄装置16、基板ステーション18及びrinsing・乾燥装置20に挟まれた位置に第1搬送口ボット26が、基板ステーション18、 rinsing・乾燥装置20、電解処理装置22及び電解銅めっき装置24に挟まれた位置に第2搬送口ボット28がそれぞれ走行自在に配置されている。

【0030】

図3は、電解処理装置22の概要を示す。電解処理装置22は、電解銅めっきに先立って、ルテニウム膜からなるバリア層5の表面の不動態膜（酸化ルテニウム）を電気化学的に除去するためのものであり、基板処理部30と電解処理用アノードヘッド32とから主に構成されている。基板処理部30は、表面（バリア層形成面）を上向きにして基板Wを保持する基板ステージ34と、基板ステージ34の周縁部上面に立設されて基板Wの周縁部を把持する開閉自在な基板チャック36とを備えている。基板処理部30は、基板ステージ34の上方に位置して、基板ステージ34で保持した基板Wを上昇させた時に、基板Wの周縁部上面に圧接して、ここをシールするリング状のシールリング38と、シールリング38の外方で基板Wの周縁部上面のバリア層5に接触して、バリア層5をカソードとなすカソード接点40とを有している。これにより、基板Wの周縁部上面をシールリング38でシールした時に、基板Wの上面にシールリング38で周囲を囲繞した電解液室が形成され、しかも、カソード接点40がシールリング38の外方に位置することで、カソード接点40が電解液に接触しないようになっている。

この例では、シールリング38及びカソード接点40は、基板ステージ34で保持した基板Wの周縁部上面に接触した状態で、基板ステージ34と一緒に回転する。

10

20

30

40

50

【0031】

電解処理用アノードヘッド32は、昇降自在な昇降軸42と、この昇降軸42の下端に連結され、基板ステージ34で保持した基板Wのバリア層5と対面する円板状の不溶解アノード44とを有している。そして、この不溶解アノード44は、電源46の陽極から伸びる陽極導線48aに電気的に接続され、カソード接点40は、電源46の陰極から伸びる陰極電48bに電気的に接続される。このように、電解処理の進行に伴って電解液に溶解しない、例えばチタン上へ酸化イリジウムをコーティングした不溶解アノード44を使用することで、不溶解アノード44の変形を防止するとともに、不溶解アノード44の交換を不要となすことができる。

【0032】

基板処理部30には、基板ステージ34の上方に配置され、基板Wの上面にシールリング38で周囲を囲繞して形成された電解液室内に電解液50を供給する電解液供給部52が備えられている。この電解液50として、濃度が10wt%（約1.0mol/L）以下の硫酸、この例では、濃度が8wt%（約0.8mol/L）の硫酸が使用される。この濃度が10wt%の硫酸の電気伝導度は、図6に示すように、約0.4/・cmであり、このように、電解液50の電気伝導度を低くして、電解液50中を電流が通り難くすることで、シート抵抗が高いルテニウム膜からなるバリア層5の表面の不動態層（酸化ルテニウム）を除去する時のターミナルエフェクトの影響を電解液50の面より改善するとともに、電解液50のNaフリーを実現することができる。また、電解液50として、濃度が10wt%以下の劇物でない硫酸を使用することで、この取扱いを容易となし、更に、下記のように、硫酸銅めっき液を使用して電解銅めっきを行う時に、電解銅めっき液の組成が変化してしまうことを防止することができる。電解液50として使用される硫酸の濃度は、一般的には0.01~10wt%であり、1~10wt%であることが好ましい。

10

20

【0033】

電解液50として、硫酸の代わりに、例えば、HCl、H₃PO₄、HNO₃、HFまたはKClの少なくとも一つを含む、電気伝導度が0.4/・cm以下でNaフリーの酸水溶液を使用してもよい。これによっても、ルテニウム膜からなるバリア層5の表面の不動態層（酸化ルテニウム）を除去する時のターミナルエフェクトの影響を電解液50の面より改善し、しかも電解液50のNaフリーを実現することができる。電解液50の電気伝導度は、一般的には0.001~0.4/・cmであり、0.05~0.4/・cmであることが好ましい。

30

【0034】

次に、電解処理装置22の動作について説明する。先ず、表面（バリア層形成面）を上向きにして、基板チャック36で基板Wの周縁部を把持して基板Wを基板ステージ34で保持する。この時、基板ステージ34は下降した位置にある。そして、基板ステージ34を上昇させ、この基板ステージ34で保持した基板Wの周縁部上面をシールリング38に圧接させ、これによって、基板Wの上面に、シールリング38で周囲を囲繞した電解液室を形成する。同時に、基板Wの周縁部上面のバリア層5を、シールリング38の外方において、カソード接点40に接触させる。この状態で、基板Wの上面にシールリング38で周囲を囲繞して形成した電解液室内に、電解液供給部52から、濃度が8wt%の硫酸からなる電解液50を供給して保持する。

40

【0035】

次に、上昇した位置にあった不溶解アノード44を下降させ、電解液50中に浸漬させた後、更に下降させて、基板ステージ34で保持した基板Wの上面に近接させた位置で停止させる。この状態で、基板ステージ34を回転させて、基板Wと共にシールリング38及びカソード接点40を回転させながら、不溶解アノード44を電源46の陽極に、カソード接点40を電源46の陰極にそれぞれ電気的に接続させて、ルテニウム膜からなるバリア層5の表面の不動態膜（酸化ルテニウム）を電解処理によって除去する。つまり、この例では、濃度が8wt%の硫酸からなる電解液50を用いて水をカソード電解し、発生した水素によって、ルテニウム膜からなるバリア層5の表面の不動態膜（酸化ルテニウム

50

)を電気化学的に除去する。

【0036】

電解処理終了後に、不溶解アノード44及びカソード接点40を電源46から切離し、基板ステージ34の回転を停止させる。そして、不溶解アノード44を上昇させた後、基板Wの上面に残った電解液50を吸引等で除去し回収して、電解処理後の基板Wを次工程に搬送する。

【0037】

図4は、電解銅めっき装置24の概要を示す。この電解銅めっき装置24は、前述の電解処理装置22と同様に、表面(バリア層形成面)を上向きにして基板Wを着脱自在に保持する、回転及び昇降自在な基板ステージ(図示せず)を備えている。更に、基板ステージの上方に位置して、基板ステージで保持した基板Wを上昇させた時に、基板Wの周縁部上面に圧接して、ここをシールするリング状のシールリング60と、シールリング60の外方で基板Wの周縁部上面のバリア層5に接触し通電して、バリア層5をカソードとなすカソード接点62が配置されている。これにより、基板Wの周縁部上面をシールリング60でシールした時に、基板Wの上面にシールリング60で周囲を囲繞しためっき液室が形成され、しかも、カソード接点62がシールリング60の外方に位置することで、カソード接点62がめっき液に接触しないようになっている。この例にあっても、シールリング60及びカソード接点62は、基板ステージで保持した基板Wの周縁部上面に接触した状態で基板ステージと一体に回転する。

【0038】

基板ステージの上方に位置して、めっき用アノードヘッド64が昇降自在に配置されている。このめっき用アノードヘッド64は、下方に開口した有底円筒状のハウジング66と、このハウジング66の下端開口部を塞ぐように配置された高抵抗構造体68とを有している。すなわち、このハウジング66の下部には、内方に突出した内方突出部66aが、高抵抗構造体68の上部にはフランジ部68aがそれぞれ設けられ、このフランジ部68aを内方突出部66aに引っ掛けることで、ハウジング66に高抵抗構造体68が保持されている。

【0039】

この高抵抗構造体68は、例えばアルミナ、SiC、ムライト、ジルコニア、チタニア、コーディライト等の多孔質セラミックスまたはポリプロピレンやポリエチレンの焼結体等の硬質多孔質体、あるいはこれらの複合体、更には織布や不織布で構成される。例えば、アルミナ系セラミックスにあっては、ポア径30~200μm、SiCにあっては、ポア径30μm以下、気孔率20~95%、厚み1~20mm、好ましくは5~20mm、更に好ましくは8~15mm程度のものが使用される。この例では、例えば気孔率30%、平均ポア径100μmでアルミナ製の多孔質セラミックス板から構成されている。そして、この内部にめっき液を含有させることで、つまり多孔質セラミックス板自体は絶縁体であるが、この内部にめっき液を複雑に入り込ませ、厚さ方向にかなり長い経路を辿らせることで、めっき液の電気伝導率より小さい電気伝導率を有するように構成されている。

【0040】

このように高抵抗構造体68をハウジング66の開口部に配置し、この高抵抗構造体68によって大きな抵抗を発生させることで、めっきの際に、バリア層5の抵抗の影響を無視できる程度となし、基板Wの表面の電気抵抗による電流密度の面内差を小さくして、めっき膜の面内均一性を向上させることができる。

【0041】

ハウジング66の内部には、高抵抗構造体68の上部に位置して、めっき電源(図示せず)の陽極に接続される不溶解アノード70が配置され、この不溶解アノード70の上方に、めっき液導入口72に連通するめっき液導入管74が配置されている。ハウジング66には、この内部のめっき液76を吸引して吐出するめっき液吐出し口78が備えられ、ハウジング66内のめっき液76の上方に溜まった酸素ガスを外部に排出する酸素ガス排出管80が接続されている。

10

20

30

40

50

【0042】

めっき液導入管74は、高抵抗構造体68に均一にめっき液76を供給できるように、マニホールド構造が採用されている。即ち、その長手方向に沿った所定の位置に、この内部に連通する多数の細管82を連結している。そして、不溶解アノード70のこの細管82に対応する位置には細孔が設けられ、細管82は、これらの細孔内を下方に延びて、高抵抗構造体68の下面に達するように構成されている。

【0043】

これにより、めっき液導入管74に導入されためっき液76は、細管82を通過して高抵抗構造体68の下面に達して基板Wの上面に供給され、ハウジング66内のめっき液76をめっき液吐出し口78から外部に吐出すことで、高抵抗構造体68の内部にめっき液が含浸され、更にハウジング66内の不溶解アノード70をめっき液76中に浸漬させて、循環するようになっている。

10

【0044】

この例では、めっき液76として、銅の含有率が50g/L、硫酸含有率が80g/L、塩素の含有率が50ppmで、サブレッサー、アクセレレータ及びレベラーと呼ばれる3種類の添加剤の含まれる硫酸銅めっき液を使用している。このように、めっき液76として硫酸銅めっき液を使用し、電解液50として、めっき液76中の1つの成分である硫酸を使用することで、めっき液76と電解液50の組成が異なってしまうことを防止することができる。

20

【0045】

高抵抗構造体68の外周側面にこれを囲むようにバンド状のシールドリング84を巻きつけており、電流が高抵抗構造体68の外周側面から流れることを防いでいる。このシールドリング84の材質としては、例えばフッ素ゴムのような伸縮性材料が挙げられる。

【0046】

次に、この電解銅めっき装置24の動作について説明する。先ず、前述の電解処理装置22と同様に、表面(バリア層形成面)を上向きにして、基板ステージで基板Wを保持し、基板ステージを上昇させ、この基板ステージで保持した基板Wの周縁部上面をシールドリング60に圧接させ、これによって、基板Wの上面に、シールドリング60で周囲を囲繞しためっき液室を形成する。同時に、基板Wの周縁部上面のバリア層5を、シールドリング60の外方に於いて、カソード接点62に接触させる。

30

【0047】

次に、上昇した位置にあたためっき用アノードヘッド64を下降させ、高抵抗構造体68が基板Wの上面に接触することなく、0.5mm~3mm程度に近接した時点で、めっき用アノードヘッド64の下降を停止させる。そして、めっき液導入管74から基板Wと高抵抗構造体68との間のシールドリング60で囲まれた領域にめっき液76を注入して該領域をめっき液76で満たし、同時に、めっき液吐出し口78を吸引することで、高抵抗構造体68の内部にめっき液76を含浸させ、更にハウジング66内の不溶解アノード70をめっき液76中に浸漬させながら、めっき液76を循環させる。同時に、カソード接点62と不溶解アノード70との間にめっき電源を投入し、これによって、基板Wの表面、すなわちルテニウム膜からなるバリア層5の表面に銅めっき膜を成膜する。この時、必要に応じて、基板Wをシールドリング60及びカソード接点62と共に低速で回転させる。

40

【0048】

めっき処理後、カソード接点62及び不溶解アノード70をめっき電源から切離し、めっき液の供給を停止した後、めっき用アノードヘッド64を上昇させる。しかる後、基板W上に残っためっき液76を吸引等で除去して回収し、めっき後の基板Wを次工程に搬送する。

【0049】

次に、図5を参照して、図2に示す基板処理装置の動作について説明する。先ず、複数の基板Wを収納した基板カセットを装置フレーム12内のロード・アンロード部14に搬入する。第1搬送ロボット26は、ロード・アンロード部14内に搬入した基板カセット

50

から、1枚の基板Wを取り出し、基板ステーション18に搬送する。第2搬送口ボット28は、基板ステーション18から基板Wを受取り、電解処理装置22の基板ステージ34に基板Wを受渡す。

【0050】

基板ステージ34で基板を受取った電解処理装置22は、前述のようにして、基板ステージ34で保持した基板Wに対する電解処理を行って、ルテニウム膜からなるバリア層5の表面の不動態膜(酸化ルテニウム)を電気化学的に除去する。そして、この電解処理装置22に電解処理後の基板の表面に純水を供給して基板をリノンスし、高速回転させて乾燥させる機能を有する場合には、電解処理装置22で基板に対するリノンス及び乾燥処理を施し、その他の場合には、電解処理後の基板を第2搬送口ボット28でリノンス・乾燥装置20に搬送し、ここで、基板に対するリノンス及び乾燥処理を施す。

なお、場合によっては、乾燥処理を省略したり、リノンス及び乾燥処理の双方を省略したりしても良い。

【0051】

第2搬送口ボット28は、電解処理装置22またはリノンス・乾燥装置20から基板を受取り、電解銅めっき装置24の基板ステージに搬送する。基板ステージで基板を受取った電解めっき装置24は、前述のようにして、基板ステージで保持した基板Wに対するめっき処理を行って、ルテニウム膜からなるバリア層5の表面の銅めっき膜を成膜する。そして、めっき後の基板を第2搬送口ボット28でリノンス・乾燥装置20に搬送し、ここで、基板に対するリノンス及び乾燥処理を施す。なお、電解銅めっき装置24にめっき後の基板の表面に純水を供給して基板をリノンスし、高速回転させて乾燥させる機能を有する場合には、電解銅めっき装置24で基板に対するリノンス及び乾燥処理を施してもよい。

【0052】

第1搬送口ボット26は、リノンス・乾燥装置20から乾燥後の基板を受取り、ベベルエッティング・裏面洗浄装置16に受渡す。ベベルエッティング・裏面洗浄装置16は、基板のベベル部に付着した銅めっき膜等をエッティング除去するベベルエッティング及び基板の裏面を洗浄する裏面洗浄を行う。第1搬送口ボット26は、ベベルエッティング・裏面洗浄装置16から基板を受取り、ロード・アンロード部14の基板カセットに戻す。

これにより、一連の基板処理を終了する。

【0053】

これにより、枚葉式で、例えば膜厚が10nm以下のシート抵抗が高いルテニウム膜からなるバリア層5の表面に形成された不動態層(酸化ルテニウム)を電気化学的に除去する電解処理を行った後、電解銅めっきを連続して行うことができ、これによって、不動態層を除去した後、銅めっきを開始するまでの間に、ルテニウム膜の表面に酸化膜(酸化ルテニウム)が成長することを防止することができる。しかも、電解処理後、電解銅めっきを開始するまでの時間を一定に制御することが可能となる。

【0054】

図7及び図8は、電解処理装置22の他の例を示す。この例の図3に示す例と異なる点は、図3に示す、大径の不溶解アノード44の代わりに、基板Wの直径の半分以下の直径を有する小径の円板状の不溶解アノード44aを使用し、この小径の不溶解アノード44aを、スライダ90を介して、基板Wの直径方向に平行に延びるレール92に沿って、基板Wと平行に往復動するようにして、電解処理用アノードヘッド32を構成した点にある。

【0055】

この例によれば、基板Wをカソード接点40及びシールリング38と共に回転させながら、小径の不溶解アノード44aを基板Wと平行に往復動させて、ルテニウム膜からなるバリア層5に対する電解処理を行うのであり、これにより、ターミナルエフェクトの影響を装置の面から低減させることができる。つまり、特に基板の表面に形成した、シート抵抗が高いルテニウム膜の表面に電解処理を行う場合に、不溶解アノードの面積が大きいと、基板の外周部に電解が集中するが、基板の直径に対して、十分に小さな直径を有する不

10

20

30

40

50

溶解アノードを使用し、これを基板Wの表面に沿って平行移動させることで、基板の全面に電解を分散させて、基板の全面により均一な電解処理を行うことができる。

【0056】

図9に示すように、揺動アーム94の先端に、枢軸96を介して、小径の不溶解アノード44aを回転自在に支承して電解処理用アノードヘッド32を構成し、基板Wをカソード接点40及びシールリング38と共に回転させながら、小径の不溶解アノード44aを基板Wと平行に揺動させて、ルテニウム膜からなるバリア層5に対する電解処理を行うようにしてよい。

【0057】

上記の各例における電解処理装置において、電解処理を行うにあたり、不溶解アノードと基板とをより近接させることが望ましい。また、図示しないが、電解処理に際しても、不溶解アノードと基板との間に、図4に示す高抵抗構造体68を入れることで、ターミナルエフェクトの更なる低減を行うことができる。10

【0058】

図10は、電解処理装置22の更に他の例を示す。この例は、電解液50を内部に保持した電解処理槽100内に、基板ホルダ102で保持した基板Wと不溶解アノード104とを互いに対面させて鉛直方向に配置している。基板Wの周縁部は、基板ホルダ102に設けたシールリング106でシールされ、基板Wの表面のバリア層5は、カソード接点108に接触してカソードとなる。つまり、不溶解アノード104は、陽極導線112aを介して電源110の陽極に、カソード接点108は、陽極導線112bを介して電源110の陰極にそれぞれ電気的に接続されて、基板Wの表面の電解処理が行われる。20

【0059】

図11は、電解銅めっき装置24の他の例を示す。この例の図4に示す例と異なる点は、図4に示す、めっき液を導入するめっき液導入管74及び細管82の代わりに、めっき液注入管114をハウジング66の側部に設け、このめっき液注入管114を通して、高抵抗構造体68と基板Wとの間の隙間に、めっき液76を直接注入するようにした点にある。また、ハウジング66の内方突出部66aと高抵抗構造体68のフランジ部68aとの間には、Oリング116が介装されている。更に、不溶解アノード70として、内部に多数の細孔を有するものが使用されている。30

【0060】

この例によれば、めっき液注入管114を通して、高抵抗構造体68と基板Wとの間の隙間にめっき液76を注入する時に、基板Wの表面に、一方向に向かうめっき液の流れを形成して、気泡の抜けをよくすることができます。

【0061】

図12は、電解銅めっき装置の更に他の例を示す。この例の図11に示す例と異なる点は、図11に示す円板状の不溶解アノード70の代わりに、ハウジング66の天井に達するリング状の隔壁120及び該隔壁120の下端と高抵抗構造体68との間に介装したOリング122で互いに電気的に絶縁させて同心状に2つに分割した分割不溶解アノード124a, 124bを使用し、更に、各分割不溶解アノード124a, 124bを異なるめっき電源126a, 126bの陽極にそれぞれ個別に接続した点にある。40

【0062】

この例によれば、例えばめっき初期に、中央部に位置する分割不溶解アノード124aとカソードとなる基板Wの中央部との間の電流密度を、外周部に位置する分割不溶解アノード124bとカソードとなる基板の外周部との間の電流密度より高くすることで、例えば、シート抵抗が高い、ルテニウム膜からなるバリア層5に起因するターミナルデフェクトを低減して、ルテニウム膜からなるバリア層5の表面に、より均一な膜厚のめっき膜を成膜することができる。

【0063】

図13は、本発明の他の実施の形態の基板処理装置を示す。この電解基板装置は、コントロールパネル130を有し、内部に多数の基板を収容したFOUP(Front Opening U50

Unified Pod) 132 を外付けする装置フレーム 134 を有している。装置フレーム 134 の内部には、共通の基板処理部 136 及び電解処理用アノードヘッド 138 で構成される合計 4 つの電解処理装置 140 と、共通の基板処理部 136 及びめっき用アノードヘッド 142 で構成される合計 4 つの電解銅めっき装置 144 と、基板ステーション 146 と、2 つのペベルエッティング・裏面洗浄装置 148 が配置されている。更に、FOUP 132、ペベルエッティング・裏面洗浄装置 148 及び基板ステーション 146 の間に位置して、固定型の第 1 搬送口ボット 150 が配置され、基板ステーション 146 及び基板処理部 136 の間に位置して、固定型の第 2 搬送口ボット 152 が配置されている。

【0064】

基板処理部 136 は、図 14 乃至図 21 に示すように、図 3 に示す電解処理装置 22 の基板処理部 30 と同様に、周縁部上面に基板チャック 160 を有する、回転及び昇降自在な基板ステージ 162 と、この基板ステージ 162 の上方に配置されたリング状のシールリング 164 及びカソード接点（図 14 乃至図 21 には図示せず）とを有している。更に、この基板処理部 136 には、図 17 及び図 20 に示すように、基板ステージ 162 で保持した基板 W の表面に向けて、 rinsing 用の純水を供給する純水供給ノズル 166 が備えられている。

【0065】

電解処理用アノードヘッド 138 には、図 15 に示すように、基板ステージ 162 で保持した基板 W を上昇させ、基板 W の周縁部上面にシールリング 164 を圧接させて形成した電解液室内に電解液 50 を供給する電解液供給部 168 と、図 16 に示すように、この例では、図 7 及び図 8 に示す、基板 W の直径に対して小径な直径の不溶解アノード 44a が備えられている。この不溶解アノード 44a は、昇降自在な支持アーム 170 の先端に、基板 W と平行に往復動するように支持されている。

【0066】

めっき用アノードヘッド 142 は、図 11 に示す電解銅めっき装置のめっき用アノードヘッド 64 とほぼ同様に、ハウジング 66、高抵抗構造体 68 及び不溶解アノード 70 を備えている。更に、図 19 に示すように、基板 W の表面に残っためっき液を吸引して除去し回収するアスピレータ 172 を備えている。なお、図 14 乃至図 21 には図示していないが、このめっき用アノードヘッド 142 には、図 11 に示す電解銅めっき装置のめっき用アノードヘッド 64 と同様に、ハウジング 66 の側部にめっき液注入管が備えられている。

【0067】

次に、図 13 に示す基板処理装置の動作を図 22 を更に参照して説明する。先ず、複数の基板 W を収納した FOUP 132 を装置フレーム 134 に外付けする。第 1 搬送口ボット 150 は、装置フレーム 134 に外付けした FOUP 132 から、1 枚の基板 W を取出し、基板ステーション 146 に搬送する。第 2 搬送口ボット 28 は、基板ステーション 18 から基板 W を受取り、1 つの基板処理部 136 の基板ステージ 162 に受渡す。

【0068】

基板ステージ 162 は、図 14 に示すように、基板 W の周縁部を基板チャック 160 で把持して基板 W を保持する。そして、基板 W を保持した基板ステージ 162 を上昇させ、基板 W の周縁部上面にシールリング 164 を圧接させて、基板 W の上面にシールリング 164 で周囲を囲繞した電解液室を形成した後、図 15 に示すように、基板 W を回転させながら、電解液室に電解液供給部 168 から、この例では、濃度が 8 wt % の硫酸から電解液 50 を供給する。

【0069】

次に、待避位置にあった電解処理用アノードヘッド 138 の不溶解アノード 44a を基板 W の直上方まで移動させ、かかる後、下降させて電解液 50 中に浸漬させ、基板ステージ 162 で保持した基板 W の上面に近接させて停止させる。この状態で、図 16 に示すように、基板 W を回転させ、不溶解アノード 44a を往復運動させながら、前述と同様にして、ルテニウム膜からなるバリア層 5 の表面の不動態膜（酸化ルテニウム）を電解処理に

10

20

30

40

50

よって除去する。

【0070】

電解処理終了後、電解処理用アノードヘッド138の不溶解アノード44aを待避位置に戻し、基板Wの上に残った電解液50を吸引等で除去し回収した後、基板ステージ162を下降させる。この状態で、図17に示すように、基板Wを低速で回転させながら、基板Wの表面に純水供給ノズル166から rinsing 用の純水を供給して基板Wの表面を rinsing し、かかる後、基板Wを高速で回転させて乾燥させる。

【0071】

次に、基板Wを保持した基板ステージ162を再度上昇させ、基板Wの周縁部上面にシールリング164を圧接させて、基板Wの上面にシールリング164で周囲を囲繞しためっき液室を形成した後、待避位置にあつためっき用アノードヘッド142を基板Wの直上方まで移動させる。かかる後、めっき用アノードヘッド142を下降させ、高抵抗構造体68が所定の位置に達した時に停止させる。この状態で、図18に示すように、基板Wと高抵抗構造体68との間にめっき液を76を注入し、前述と同様にして、ルテニウム膜からバリア層5の表面に銅めっき膜を成膜する。

10

【0072】

めっき終了後、めっき用アノードヘッド142を待避位置に戻し、図19に示すように、アスピレータ172によって、基板Wの上に残っためっき液76を除去して回収する。そして、基板ステージ162を下降させた後、図20に示すように、基板Wを低速で回転させながら、基板Wの表面に純水供給ノズル166から rinsing 用の純水を供給して基板Wの表面を rinsing し、かかる後、基板Wを高速で回転させて乾燥させる。次に、図21に示すように、基板Wの基板チャック160による把持を解く。

20

【0073】

第2搬送口ボット152は、基板処理部136の基板ステージ162から基板Wを受取り、基板ステーション146に搬送して載置する。第1搬送口ボット150は、基板ステーション146から基板Wを受取り、ベベルエッティング・裏面洗浄装置148に受渡す。ベベルエッティング・裏面洗浄装置148は、基板Wのベベル部に付着した銅めっき膜等をエッティング除去するベベルエッティング及び基板の裏面を洗浄する裏面洗浄を行う。第1搬送口ボット150は、ベベルエッティング・裏面洗浄装置16から基板を取り、FOUR 132に戻す。

30

これにより、一連の基板処理を終了する。

【0074】

この例によれば、電解処理装置140による電解処理と電解銅めっき装置144による電解銅めっきを、基板処理部136の基板ステージ162で基板Wを保持したまま連続して行うことができる。これによって、1枚の基板に対する処理時間を大幅に短縮し、電解処理で不動態層(酸化ルテニウム)を除去した後、銅めっきを開始するまでの時間をより短くして、ルテニウム膜の表面に酸化膜(酸化ルテニウム)が成長することをより確実に防止することができ、しかも、スループットを上げることができる。

【0075】

図23は、シート抵抗が80 / のルテニウム膜表面に、20mA/cm²の電流密度で1分間の電解処理を行った時の処理前と処理後におけるルテニウム膜の表面状態の変化を分光エリプソで測定した時の位相差と振幅反射率tanの値の変化を示す。電解処理によって、不溶解アノードから酸素を発生させ、カソードとなるルテニウム膜からなるバリア層から水素を発生させている。その結果、図23に示すように、分光エリプソの波長分散に変化が見られる。

40

【0076】

図24は、シート抵抗が80 / のルテニウム膜を表面に有する基板を水に浸漬させた後(H₂O浸漬)、硫酸に浸漬させた後(H₂SO₄浸漬)、及び20mA/cm²の電流密度で1分間の電解処理を行った後(H₂SO₄+電解)におけるルテニウム膜の表面状態の変化を分光エリプソで測定し、これによって得られた位相差と振幅反射率ta

50

n の値を除去された酸化ルテニウムの膜厚に換算した結果を示す。この図 24 より、硫酸処理だけでは酸化ルテニウム膜は殆ど除去できず、電解処理を加えることで酸化ルテニウム膜が除去できることが判る。

【0077】

図 25 は、シート抵抗が 80 / のルテニウム膜を表面に有する基板に電解処理を施した後に、大気中に放置した場合における基板表面の酸化ルテニウム膜の膜厚変化を示す。図 25 より、電解処理直後から酸化ルテニウム膜は成長を始め、約 500 min で電解処理前の 60 % 近くの厚さまで酸化ルテニウム膜が成長することが判る。このため、電解処理後、直ちにめっきを行うことが望ましく、バッチ処理よりも枚葉処理の方が望ましい。また、同一装置を使用して、電解処理後からめっきを開始するための間隔を一定することで、ルテニウム膜の表面に形成される銅めっき膜の品質を管理することが可能となる。

10

【0078】

図 26 は、シート抵抗が 80 / のルテニウム膜を形成したウェーハ（基板）を用意し、硫酸処理及び電解処理を実施することなく基板（ルテニウム膜）の表面に銅めっき膜を成膜した時（図 26 (a)）、同じく、硫酸処理のみを実施した基板（ルテニウム膜）の表面に銅めっき膜を成膜した時（図 26 (b)）、同じく、硫酸処理及び直径が 29 cm の不溶解アノードを使用した電解処理を実施し、5 分後に基板（ルテニウム膜）の表面に銅めっき膜を成膜した時（図 26 (c)）、同じく、硫酸処理及び直径が 15 cm の不溶解アノードを使用した電解処理を実施し、5 分後に基板（ルテニウム膜）の表面に銅めっき膜を成膜した時（図 26 (d)）の外観を示す。めっき液として、銅の含有率が 50 g / L、硫酸含有率が 80 g / L、塩素の含有率が 50 ppm でサブレッサー、アクセレレータ、レベラーと呼ばれる 3 種類の添加剤の含まれる硫酸銅めっき液を使用し、50 nm 相当の電解量で銅めっき膜を成膜した。

20

【0079】

図 26 から、電解処理を実施しなかった場合、銅めっき膜はウェーハ（基板）の外周部から中心に進まず、電解処理によりルテニウム膜表面からルテニウム酸化膜を除去することで、均一な膜厚の銅めっき膜の成膜が可能となることが判る。

【0080】

図 26 (a) に示す、ルテニウム膜を形成したウェーハ（基板）の表面に、硫酸処理及び電解処理を実施することなく銅めっき膜を成膜した時（処理なし）、及び、図 26 (d) に示す、硫酸処理及び直径が 15 cm の不溶解アノードを使用した電解処理を実施し、5 分後に基板（ルテニウム膜）の表面に銅めっき膜を成膜した時（電解処理（小径ヘッド）における基板表面を R s 計（4 探針法）により測定し、比抵抗を 2.2 として換算した時の銅めっき膜のプロファイルを図 27 に示す。図 27 より、銅めっきに先立って、ルテニウム膜の電解処理を行うことで、シート抵抗が 80 / のルテニウム膜の表面に均一な膜厚の銅めっき膜を成膜できが、電解処理を行わないと、基板の中央部に銅めっき膜が成膜できないことが判る。

30

【0081】

図 28 は、シート抵抗が 80 / のルテニウム膜を形成したウェーハ（基板）を用意して硫酸処理及び電解処理を実施し、5 分後に基板（ルテニウム膜）の表面に銅めっき膜を成膜した時（図 28 (a)）、同じく、120 分後に銅めっき膜を成膜した時（図 28 (b)）の外観を示す。図 28 により、電解処理後、5 分以下に銅めっきを行うことで、外観に異常のない銅めっき膜を成膜できるが、120 分後にめっきを行うと、基板の中心部及び外周部に外観異常が生じることが判る。

40

【0082】

図 28 (a) に示す、電解処理を実施した後、5 分後に銅めっき膜を成膜した時（処理後 5 分）、図 28 (b) に示す、電解処理を実施した後、120 分後に銅めっき膜を成膜した時（処理後 120 分）における基板表面を R s 計（4 探針法）により測定し、比抵抗を 2.2 として換算した時の銅めっき膜のプロファイルを図 29 に示す。図 29 より、電解処理を実施した後、5 分以内にめっきを行うことで、シート抵抗が 80 / のルテニ

50

ウム膜の表面に均一な膜厚の銅めっき膜を成膜できが、120分経過すると、基板の中央部に銅めっき膜が成膜できないことが判る。

【図面の簡単な説明】

【0083】

【図1】銅配線形成例を工程順に示す図である。

【図2】本発明の実施の形態の基板処理装置の平面配置図である。

【図3】図2に示す基板処理装置の電解処理装置の概要を示す断面図である。

【図4】図2に示す基板処理装置の電解銅めっき装置の概要を示す断面図である。

【図5】図2に示す基板処理装置の処理フロー図である。

【図6】硫酸濃度と電気伝導度との関係を示すグラフである。 10

【図7】電解処理装置の他の例の概要を示す断面図である。

【図8】図7に平面図である。

【図9】電解処理装置の更に他の例の概要を示す平面図である。

【図10】電解処理装置の更に他の例の概要を示す断面図である。

【図11】電解銅めっき装置の他の例の概要を示す断面図である。

【図12】電解銅めっき装置の更に他の例の概要を示す断面図である。

【図13】本発明の他の実施の形態の基板処理装置の平面配置図である。

【図14】図13に示す基板処理装置の基板処理部の基板ステージで基板を保持する状態を示す概要図である。

【図15】図13に示す基板処理装置の基板ステージで保持した基板の表面に電解液(硫酸)を供給する状態を示す概要図である。 20

【図16】図13に示す基板処理装置の電解処理装置で電解処理を行っている状態を示す概要図である。

【図17】図13に示す基板処理装置で電解処理後のリノス処理を行っている状態を示す概要図である。

【図18】図13に示す基板処理装置の電解銅めっき装置で銅めっき処理を行っている状態を示す概要図である。

【図19】図13に示す基板処理装置のめっき後に基板の表面に残っためっき液を除去している状態を示す概要図である。

【図20】図13に示す基板処理装置のめっき後のリノス処理を行っている状態を示す概要図である。 30

【図21】図13に示す基板処理装置の基板処理部の基板ステージで基板を保持を解く状態を示す概要図である。

【図22】図2に示す基板処理装置の処理フロー図である。

【図23】電解処理の前後における位相差 及び振幅反射率 t_{an} の値の変化を示すグラフである。

【図24】水に浸漬させた後、硫酸に浸漬させた後、及び硫酸に浸漬させ更に電解処理を行った後における酸化ルテニウム膜の膜厚変化を示すグラフである。

【図25】ルテニウム膜を表面に有する基板に電解処理を施した後に、大気中に放置した場合における基板表面の酸化ルテニウム膜の膜厚変化を示す。

【図26】ルテニウム膜を形成した基板の表面に、硫酸処理及び電解処理を実施することなく銅めっき膜を成膜した時(a)、同じく、硫酸処理のみを実施して銅めっき膜を成膜した時(b)、同じく、硫酸処理及び直径が29cmの不溶解アノードを使用した電解処理を実施し、5分後に銅めっき膜を成膜した時(c)、同じく、硫酸処理及び直径が15cmの不溶解アノードを使用した電解処理を実施し、5分後に銅めっき膜を成膜した時(d)の外観を示す写真である。 40

【図27】ルテニウム膜を形成した基板表面に硫酸処理及び電解処理を実施することなく銅めっき膜を成膜した時(処理なし)、同じく、硫酸処理及び小径の不溶解アノードを使用した電解処理を実施し、5分後に銅めっき膜を成膜した時(電解処理(小径ヘッド))における銅めっき膜のプロファイルを示す図である。 50

【図28】ルテニウム膜を形成した基板表面に硫酸処理及び電解処理を実施し、5分後に銅めっき膜を成膜した時(a)、同じく、120分後に銅めっき膜を成膜した時(b)における外観を示す写真である。

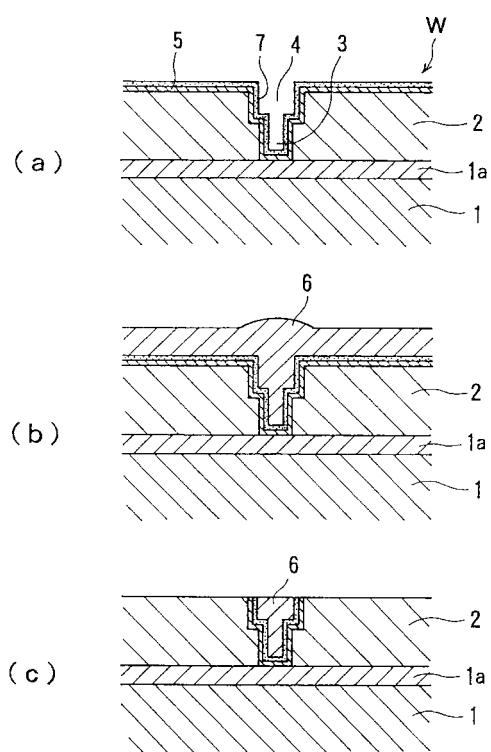
【図29】ルテニウム膜を形成した基板表面に硫酸処理及び電解処理を実施し、5分後に銅めっき膜を成膜した時、同じく、120分後に銅めっき膜を成膜した時における銅めっき膜のプロフィールを示す図である。

【符号の説明】

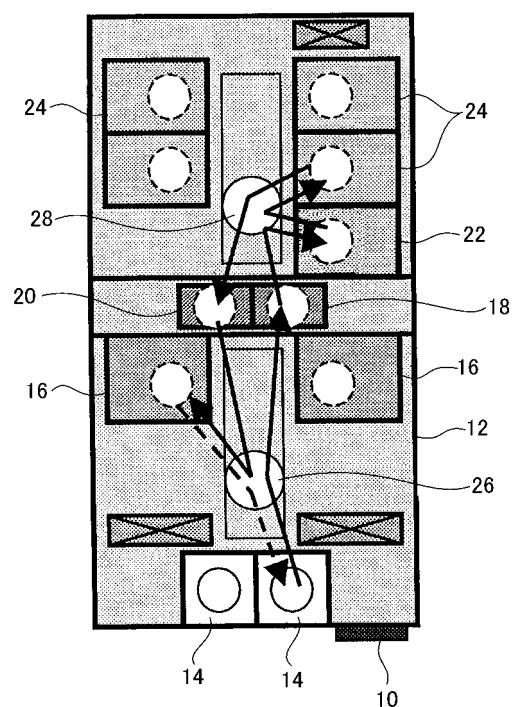
【0084】

3	ビアホール(配線用凹部)	10
4	トレンチ(配線用凹部)	
5	バリア層	
6	銅膜	
7	シード層	
12, 134	装置フレーム	
16, 148	ベルエッティング・裏面洗浄装置	
18, 146	基板ステーション	
20	リーンス・乾燥装置	
22, 140	電解処理装置	
24, 144	電解銅めっき装置	
30, 136	基板処理部	20
32, 138	電解処理用アノードヘッド	
34, 162	基板ステージ	
36, 160	基板チャック	
38, 60, 106, 164	シールリング	
40, 62, 108	カソード接点	
44, 44a, 70, 104	不溶解アノード	
50	電解液	
52, 168	電解液供給部	
64, 142	めっき用アノードヘッド	
66	ハウジング	30
68	高抵抗構造体	
74	めっき液導入管	
76	めっき液	
92	レール	
94	揺動アーム	
100	電解処理槽	
102	基板ホルダ	
114	めっき液注入管	
120	隔壁	
124a, 124b	分割不溶解アノード	40
164	シールリング	
166	純水供給ノズル	

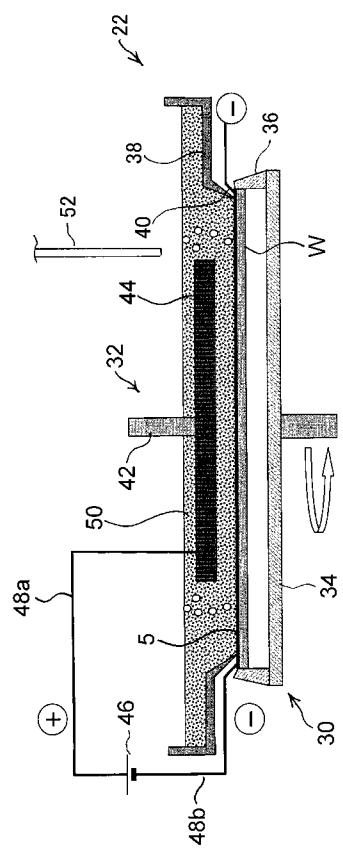
【図1】



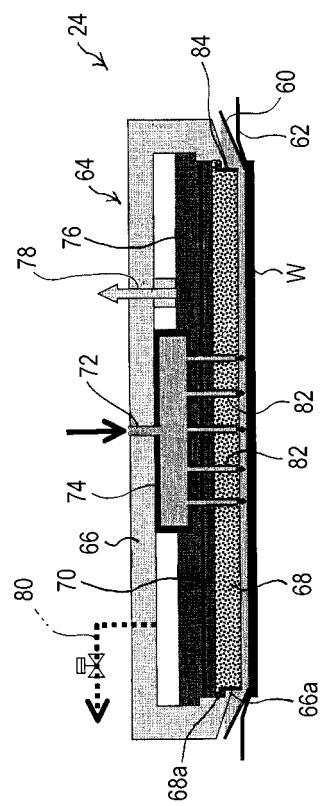
【図2】



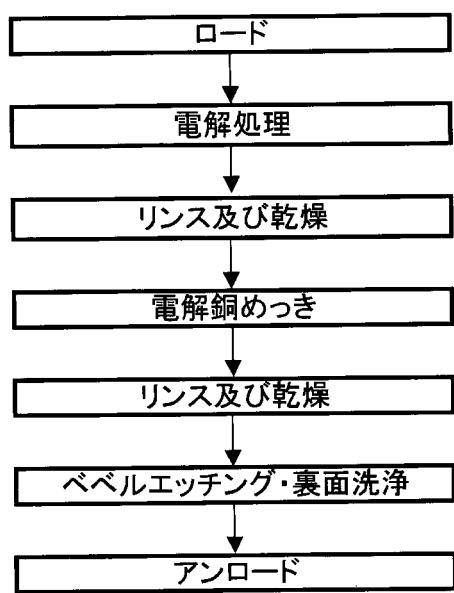
【図3】



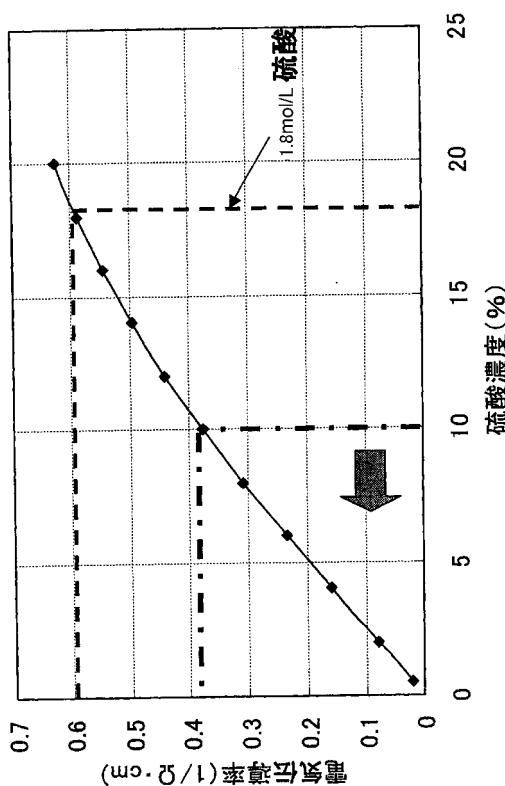
【図4】



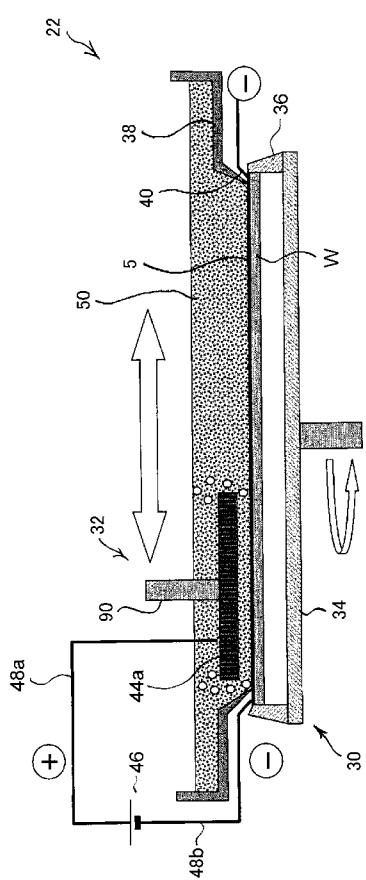
【図5】



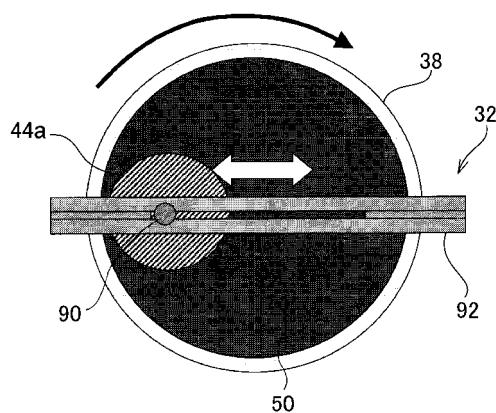
【図6】



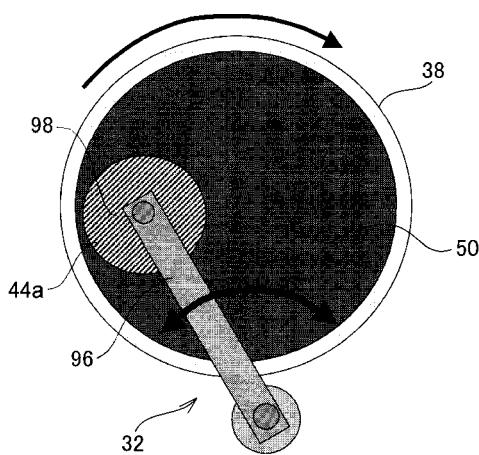
【図7】



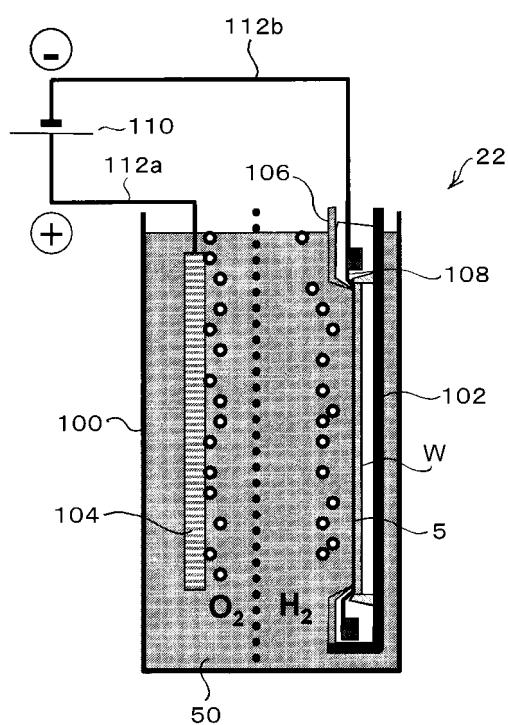
【図8】



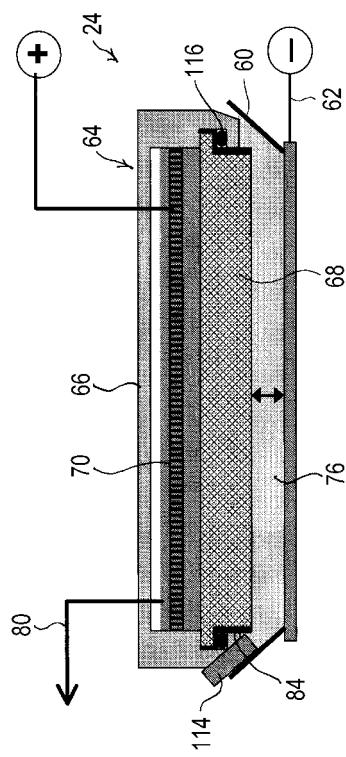
【図 9】



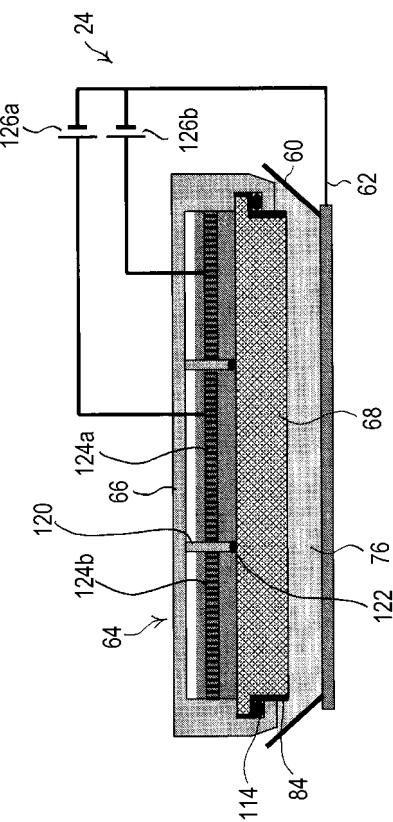
【図 10】



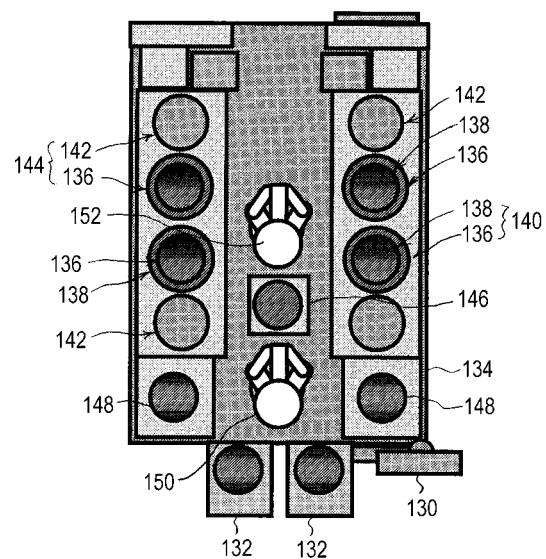
【図 11】



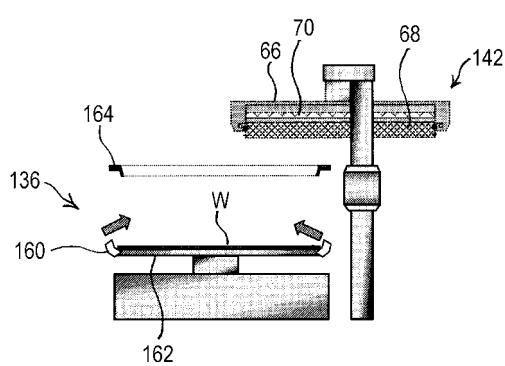
【図 12】



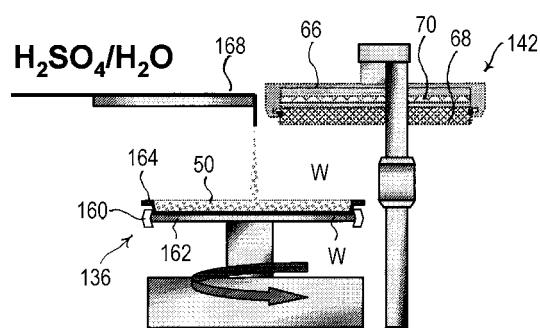
【図 1 3】



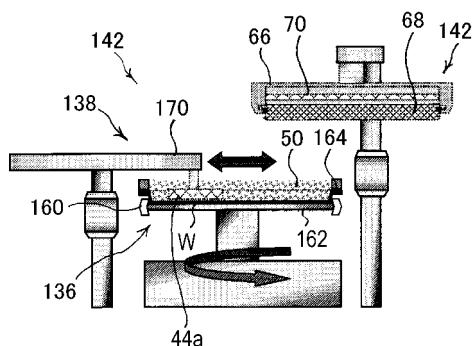
【図 1 4】



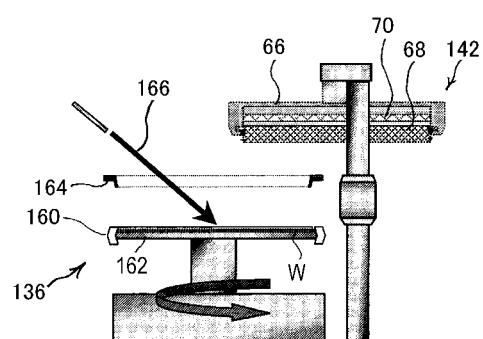
【図 1 5】



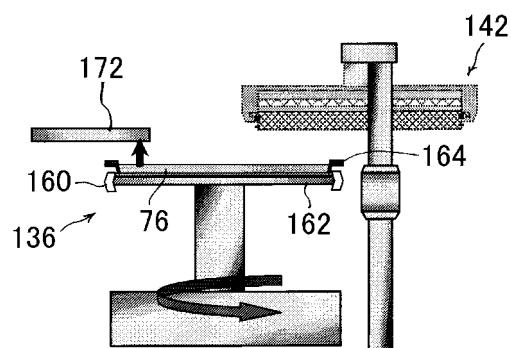
【図 1 6】



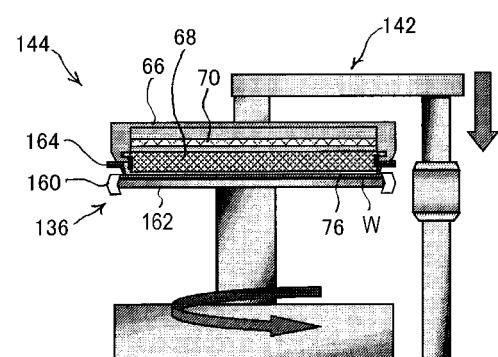
【図 17】



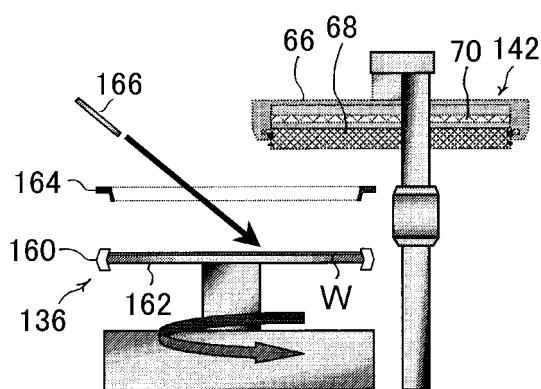
【図 19】



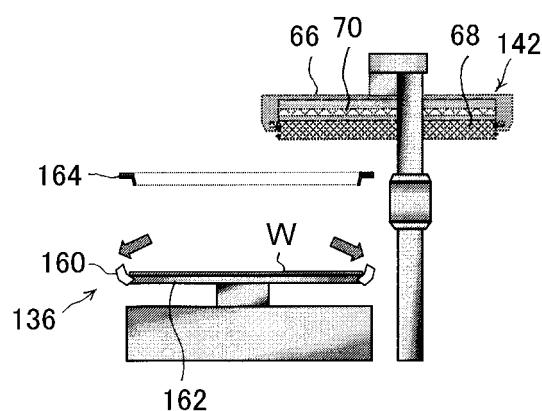
【図 18】



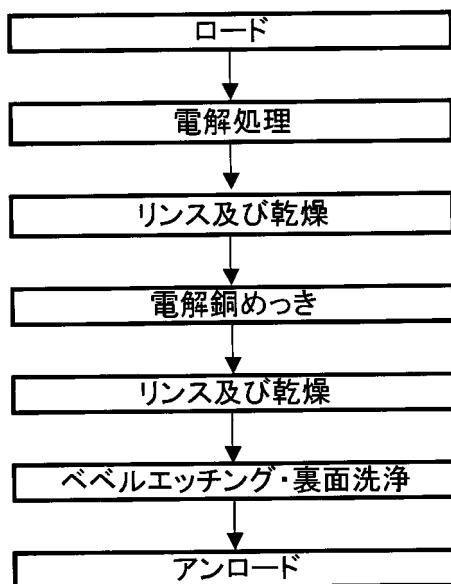
【図 20】



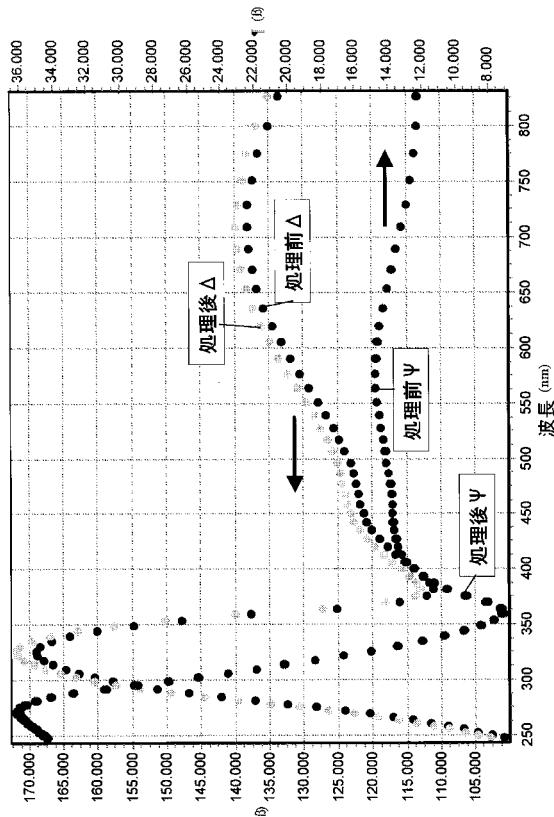
【図 21】



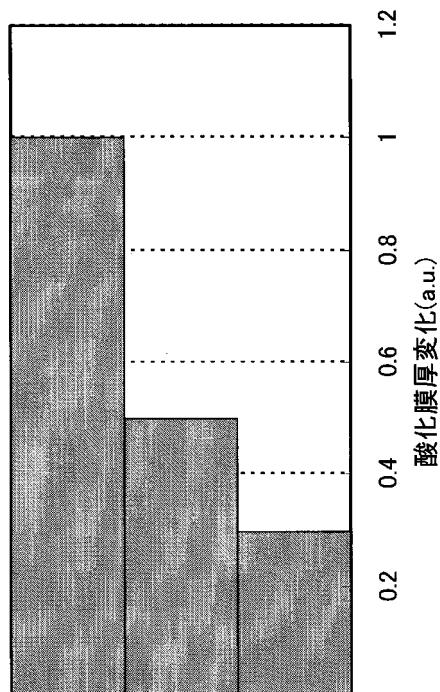
【図 22】



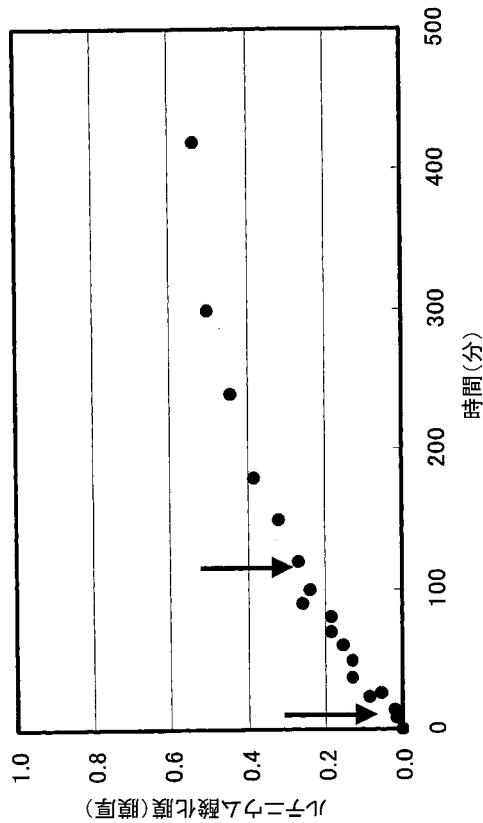
【図 2 3】



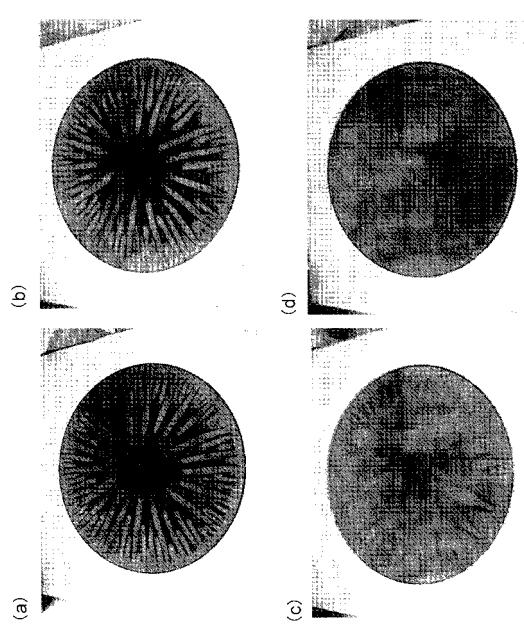
【図 2 4】



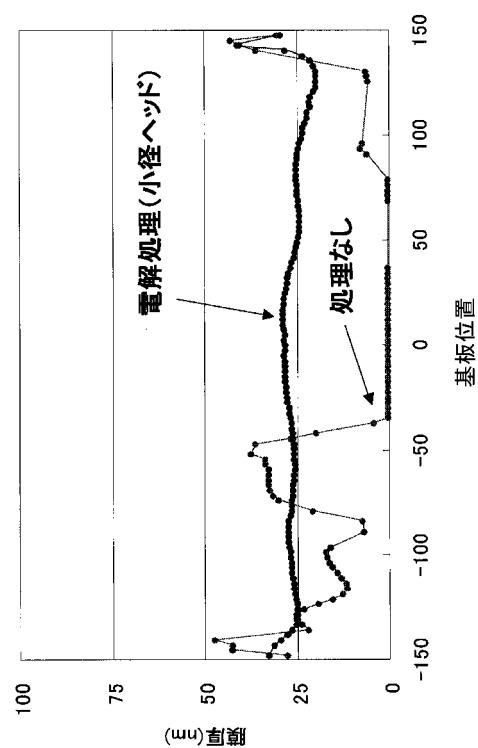
【図 2 5】



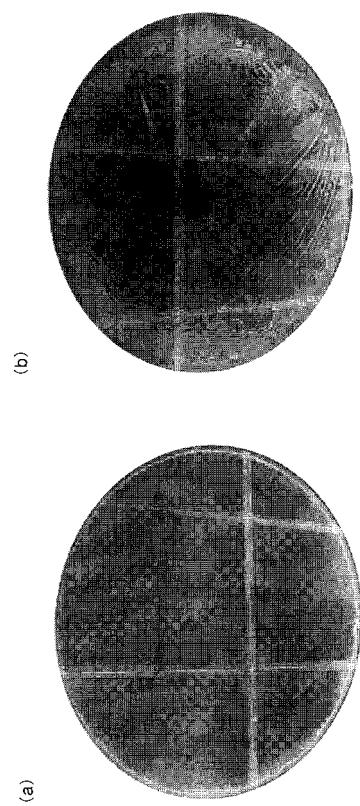
【図 2 6】



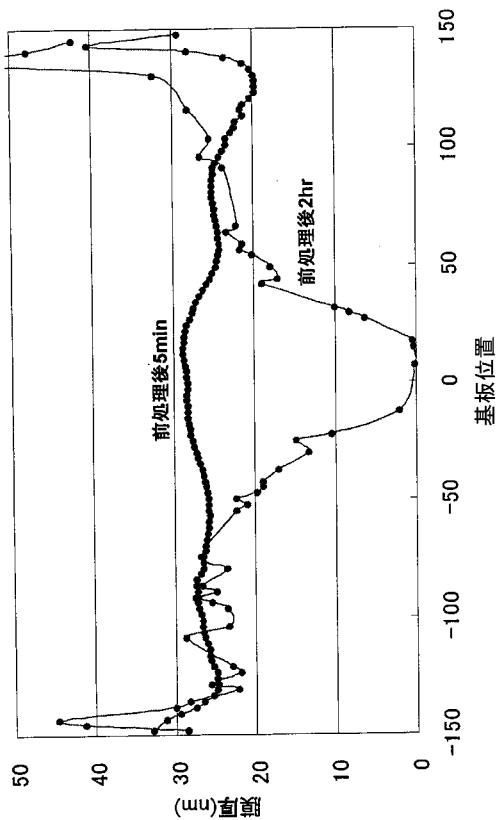
【図 2 7】



【図 2 8】



【図 2 9】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
C 25 D 7/12 (2006.01)	C 25 D 7/12	
C 25 F 1/02 (2006.01)	C 25 F 1/02	
C 25 F 7/00 (2006.01)	C 25 F 7/00	S

(72)発明者 須崎 明
東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会社荏原製作所内

(72)発明者 山本 晓
東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会社荏原製作所内

(72)発明者 中田 勉
東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会社荏原製作所内

F ターム(参考) 4K024 AA09 AB01 BA01 BB12 CA01 CB01 CB02 CB03 CB06 CB07
DA02 DA04 GA16
4M104 AA01 BB04 DD23 DD52 FF17 GG09 GG10 GG14 HH08 HH16
HH20
5F033 HH07 HH11 JJ07 JJ11 MM02 MM12 MM13 NN06 NN07 PP27
QQ48 QQ94 QQ98 WW00 WW04 XX10 XX13